

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-150928

(43)Date of publication of application : 24.05.2002

(51)Int.Cl.

H01J 1/34

H01J 29/38

H01J 31/50

(21)Application number : 2000-348376

(71)Applicant : HAMAMATSU PHOTONICS KK

(22)Date of filing : 15.11.2000

(72)Inventor : SUGA HIROBUMI
ARAGAKI MINORU
OTA MASASHI
TAKAGI YASUFUMI
UCHIYAMA SHOICHI

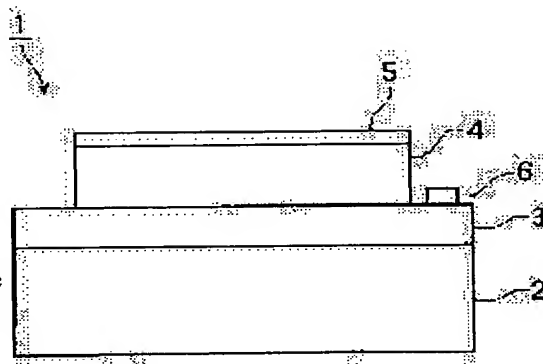
BEST AVAILABLE COPY

(54) SEMICONDUCTOR PHOTOCATHODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a semiconductor photocathode that has a light-absorbing layer, formed of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) and has high quantum efficiency.

SOLUTION: An ultraviolet region light, made to be incident from a surface layer 5 side goes through the surface layer 5 and arrives at the light-absorbing layer 4. The light that has arrived at the light-absorbing layer 4 is absorbed in the light-absorbing layer 4 and photoelectrons are generated in the light-absorbing layer. The photoelectrons are dispersed in the light-absorbing layer 4 and reaches the contact face of the light-absorbing layer 4 and the surface layer 5. Since the energy band is bent in the vicinity of the contact face of the light absorption layer 4 and the surface layer 5, the energy of the photoelectrons becomes larger than the electron affinity at the surface layer 5, and the photoelectrons are easily emitted to the outside. Here, since the light-absorbing layer 4 is formed of $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ layer with the containing concentration of Mg of $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ or higher and $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ or lower, a semiconductor photocathode 1 of solar-blind type, having high quantum efficiency, is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-150928

(P 2 0 0 2 - 1 5 0 9 2 8 A)

(43) 公開日 平成14年5月24日 (2002. 5. 24)

| (51) Int. Cl. 7 | 識別記号 | F I | テラト* (参考) |
|-----------------|-------|---------|-----------|
| H 0 1 J | 1/34 | H 0 1 J | 1/34 |
| | 29/38 | | 29/38 |
| | 31/50 | | 31/50 |
| | | C | 5C035 |
| | | | 5C037 |
| | | Z | 5C235 |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-348376 (P2000-348376)

(22) 出願日 平成12年11月15日 (2000. 11. 15)

(71) 出願人 000236436

浜松ホトニクス株式会社

静岡県浜松市市野町1126番地の1

(72) 発明者 菅 博文

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ
トニクス株式会社内

(72) 発明者 新垣 実

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ
トニクス株式会社内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

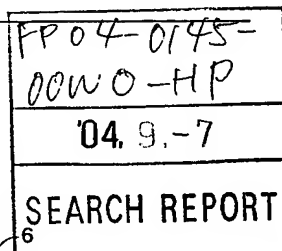
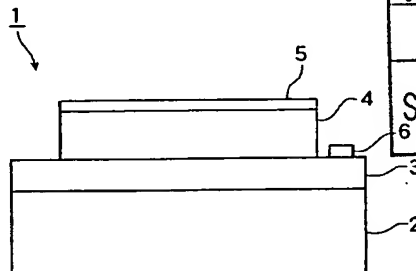
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体光電陰極

(57) 【要約】

【課題】 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) から形成された光吸収層を有し、量子効率の高い半導体光電陰極を提供する。

【解決手段】 表面層5側から入射された紫外域光は、表面層5を透過して光吸収層4に到達する。光吸収層4に達した光は、光吸収層4内で吸収され、光吸収層4内で光電子が発生される。光電子は、光吸収層4内を拡散し、光吸収層4と表面層5との界面へと至る。光吸収層4と表面層5との界面付近ではエネルギーバンドが湾曲しているため、光電子の持つエネルギーは表面層5における電子親和力よりも大きくなり、光電子は容易に外部へと放出される。ここで、光吸収層4はMgの含有濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下である $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ 層から形成されているため、量子効率の高い、Solar-blind型の半導体光電陰極1が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 入射光により励起された光電子を放出する半導体光電陰極において、前記入射光を吸収して前記光電子を発生させる光吸収層は、Mgの含有濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下である $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 \leq x \leq 1$) から形成されることを特徴とする半導体光電陰極。

【請求項2】 前記光吸収層を形成する $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層は、組成比 x が $0.3 \leq x \leq 0.4$ であることを特徴とする請求項1に記載の半導体光電陰極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、構成材料として半導体を用いて形成され、入射光により励起された光電子を放出する半導体光電陰極に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、紫外域光用の半導体光電陰極には $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ から形成されたものがある。このような $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ から形成された半導体光電陰極に関する先行技術は、「米国特許第5,557,167号明細書」、「米国特許第4,616,248号明細書」、及び「特開平08-96705号公報」に記載されている。従来の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ から形成された半導体光電陰極は、紫外域光に対して実用可能な程度の量子効率を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、精度良く測定を行おうとした場合には、従来のこの種の半導体光電陰極の量子効率は十分であるとは言えず、量子効率のさらに高い $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 系半導体光電陰極が望まれている。本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) から形成された光吸収層を有する、量子効率の高い半導体光電陰極を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、この種の半導体光電陰極の量子効率を向上させるため鋭意調査研究を行った結果、量子効率は光吸収層である $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 \leq x \leq 1$) のMgの含有濃度に大きく依存することを見出した。

【0005】 本発明は、入射光により励起された光電子を放出する半導体光電陰極において、入射光を吸収して光電子を発生させる光吸収層が、Mgの含有濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下である $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 \leq x \leq 1$) から形成されることを特徴とする。この場合、量子効率を従来に比して向上させることができる。

【0006】 また、本発明は、光吸収層を形成する $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層は、組成比 x が $0.3 \leq x \leq 0.4$ であることを特徴とする。このように構成すれば、いわゆるSo-

lar-blind型の半導体光電陰極を実現できる。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、図面と共に本発明による半導体光電陰極の好適な実施形態について説明する。なお、以下の説明においては、同一の要素には同一の符号を用いることとし、重複する説明は省略する。

【0008】 図1は、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 \leq x \leq 1$) を光吸収層とした、第一の実施形態にかかる反射型の半導体光電陰極の構造を示す構成図である。また、図2は、図1の半導体光電陰極の光電特性を測定する測定方法の概略を示す模式図である。図3は、図1の半導体光電陰極の量子効率の波長依存性を示す特性図である。図4は、図1の半導体光電陰極の波長280nmの光に対する量子効率のMg濃度依存性を示す特性図である。図5は、図1の反射型の半導体光電陰極における、波長200nmの光に対する量子効率と波長280nmの光に対する量子効率との比 $R_{s/l}$ のMg濃度依存性を示す特性図である。

【0009】 図1に示すように、反射型の半導体光電陰極1においては、サファイアから成る基板2上にAlNから成るバッファ層3と、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ から成る光吸収層4とが順次形成され、さらに光吸収層4の上にCsの酸化物から成る表面層5が形成されている。

【0010】 表面層5には、Csに替えて又はこれに加えて、他のアルカリ金属、例えばK、Naを用いても良い。バッファ層3の表面（光吸収層4との界面側）の一部は露出しており、この露出部に電極6が形成されている。なお、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の特性は、例えばApplied Physics Letter, 72, 459(1998)やApplied Physics Letter, 43, 492(1983)に記載されている。

【0011】 バッファ層3の膜厚は、予備実験において最良の結果であった25nmとした。また、バッファ層3にはMgが添加されており、そのため、バッファ層3は低抵抗のp型である。

【0012】 光吸収層4は、 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ から成る。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は、Al組成 x を変えることにより、吸収端波長を200nmから365nmまでの間で変えることができる。本実施形態においては、光吸収層4のAl組成を0.3としたが、その理由は以下の通りである。

【0013】 紫外域光の測定においては、約300nm以下の波長領域において高い感度を有する、いわゆるSolar-blind型の半導体光電陰極が望まれている。太陽光は約300nmまで短波長スペクトル成分を有しているため、紫外域光の測定を行う際に、太陽光の短波長成分が測定に悪影響を及ぼす場合がある。この太陽光の影響を排除するためには、約300nmより波長の長い領域での感度が極めて低く、300nm以下の波長で感度が高いことが好ましい。

【0014】 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は、Al組成 x が0.3の

とき、エネルギーバンドギャップが4.24 eVとなる。このエネルギーバンドギャップは波長に換算すると292 nmに相当するため、Al組成xを0.3以上とすることにより、300 nm以下の波長領域での感度が高い、Solar-blind型の半導体光電陰極を実現できる。

【0015】また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層は、Al組成xが高くなるに従って、アクセプタ不純物を添加した場合であっても、絶縁化してしまう傾向がある。光吸収層4が絶縁化あるいは高抵抗化してしまうと、光により発生した光電子は表面層へと到達しにくくなり、その結果、量子効率の低下を招くこととなる。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ は、Al組成xが0.4を超えると高抵抗となってしまうので、光吸収層4として良好な電気的特性を得るためには、Al組成xは0.4以下が好適である。以上の理由により、光吸収層4のAl組成としては0.3以上0.4以下であるのが好ましい。

【0016】また、光吸収層4には、Mgが添加されている。Mgの含有濃度は、第1の実施形態の半導体光電陰極1においては $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とした。また、光吸収層4の膜厚は約1000 nmである。

【0017】光吸収層4の上にはCsの酸化物からなる表面層5が形成されている。この表面層5により、表面層5と光吸収層4との界面近傍において空乏層が形成され、光吸収層4での電子親和力が見かけ上、負となるようにエネルギーバンドが湾曲する。そのため、表面層5と光吸収層4との界面に到達した光電子は、容易に外部に放出されることとなる。なお、表面層5の膜厚は1分子層程度である。

【0018】バッファ層3の露出部に設けられた電極6は、半導体光電陰極1の外部において表面層5と対面するように設けられた陽電極7（陽極）の電位に対して、半導体光電陰極1を負の電位に保つためのものである。この目的に適う限りにおいては、オーム性接触電極でもよく、また、ショットキー接触電極であってもよい。また、電極6は、バッファ層3の露出部全体に形成されていても良く、また、一部にのみ形成されていても良い。

【0019】次に、上記構造の半導体光電陰極1の作用を説明する。

【0020】本実施形態による半導体光電陰極1は反射型であるので、入射光 $h\nu$ （被測定光：紫外域光を含む）は半導体光電陰極1に対し表面層5側から入射される。入射光 $h\nu$ は、表面層5を透過し、光吸収層4に到達する。光吸収層4内において光 $h\nu$ が吸収されると、光吸収層4内で光電子が励起される。この光電子は、光吸収層4の内部を拡散していき、光吸収層4と表面層5との界面へと至る。

【0021】光吸収層4と表面層5との界面付近ではエネルギーバンドが湾曲しているため、光電子の持つエネルギーは表面層5における真空準位よりも高くなり、光

電子は容易に外部へと放出される。外部へと放出された電子は、表面層5と対面するように別途設けられた陽電極7によって捕集されて信号として外部回路へと取り出される。光吸収層4にて発生する光電子は、入射光 $h\nu$ 強度に従って増減するため、入射光強度に応じた電気信号が得られる。

【0022】次に、本実施形態に係る半導体光電陰極1の製造方法について説明する。製造方法は、MOCVD（Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法によるバッファ層3及び光吸収層4の成長、及び表面層5の形成という2つの工程に分けられる。

【0023】バッファ層3及び光吸収層4の成長には、MOCVD装置を用い、通常の手順に従った。即ち、①基板準備・搬入工程、②基板のサーマルクリーニング工程、③バッファ層3成長工程、及び、④光吸収層工程の4つの工程を順次実施することにより、バッファ層3と光吸収層4とを形成した。

【0024】工程④におけるGaAlNの形成時に使用した原料は、Ga原料がトリメチルガリウム（TMG： $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ ）、Al原料がトリメチルアルミニウム（TMA1： $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ ）、N原料がアンモニアである。また、添加するMgの原料はビスクロペンタジエニルマグネシウム（ Cp_2Mg ： $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$ ）である。

【0025】なお、常温で液体であるTMGとTMA1とを供給するに際しては、原料容器中に高純度 H_2 ガスをキャリアガスとして流入させる、いわゆるバブリングという方法を採用した。また、常温で固体である Cp_2Mg の供給についても、同様の方法に依った。工程③におけるAlNの形成に使用した原料は、Ga原料を除いて、上記GaAlNの原料と同一である。

【0026】①基板準備・搬入工程

【0027】サファイア基板2の表面に付着した油脂分等を除去した後、これを基板準備室の内部の所定の位置に設置した。続いて、基板準備室の内部を真空排気し、窒素ガスを導入した。その後、基板2を反応室内部へと搬送し、所定のサセプタ上に基板2を載置した。

【0028】②基板サーマルクリーニング工程

【0029】基板2をサセプタ上に載置した後、反応室内部へ水素ガスを導入した。水素ガスの流量は10000 sccmであり、この時の反応室内部の圧力は133 Paであった。反応室内部の雰囲気は十分に水素に置換された後、基板2を1050℃まで加熱した。基板2をこの温度に保ったまま5分間放置し、基板2表面の酸化物や不純物等を取り除いた。

【0030】③バッファ層成長工程

【0031】基板サーマルクリーニング工程終了後、基板温度を450℃まで低下させる。基板2の温度が450℃で安定した後、 NH_3 とTMA1とを供給し、バッファ層3（AlN）の成長を開始した。このとき、N

H₂の流量は5000 sccm、TMAIのキャリアガスの流量は50 sccmとした。また、成長中にはCp₂Mgを供給し、バッファ層3にMgを添加した。Cp₂Mgの供給量は、下記の光吸収層4成長時の供給量と同一とした。

【0032】この成長時の反応室内の圧力は133 Paであった。所定の成長時間となった時点でTMAIの供給を停止してバッファ層3の成長を終了させた。なお、ここで言う所定の成長時間は、上記と同一の条件にて行った予備実験からAlN層の成長速度を求め、この成長速度に基づいて算出した、膜厚が50 nmとなるのに要する時間である。

【0033】④光吸収層成長工程

【0034】バッファ層3の成長終了後、NH₃を供給したままの状態では基板2の温度を1075℃まで上昇させた。温度が安定した後、TMGaとTMAIとを供給して光吸収層4の成長を開始した。Al組成xはTMGaとTMAIとの供給量の比によって決定されるが、TMGaのキャリアガス流量が5 sccm、TMAIのキャリアガス流量が10 sccmの場合に、Al_{0.3}Ga_{0.7}Nを実現できた。

【0035】また、成長中には、キャリアガス流量10 sccmにてCp₂Mgを供給し、光吸収層4にMgを添加した。この流量において、光吸収層4中に添加されたMgの濃度は $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0036】光吸収層4の膜厚が100 nmとなった時点で、TMAI、TMGa、及びCp₂Mgの供給を停止して光吸収層4の成長を終了させた。

【0037】その後、基板2の温度を850℃にまで降温させた。850℃まで降温させている間は、成長した光吸収層4からの窒素原子の離脱を防ぐためNH₃の供給を継続した。850℃となった時点でNH₃の供給を停止するとともに窒素ガスの供給を開始した。窒素ガスの供給量は15 SLMである。その後、基板2を850℃にて窒素ガス雰囲気下で20分間放置した。これにより、バッファ層3及び光吸収層4が低抵抗化される。

【0038】室温にまで降温した後、基板2を反応室から基板準備室へと搬送した。基板準備室を一度真空引きした後、窒素を導入して大気圧まで戻した。これにより、基板準備室に残留した水素を置換することができるので、この作業を終えた後、基板2を取り出した。

【0039】なお、以上説明した、MOCVD法によるバッファ層3及び光吸収層4の成長は、所定のプログラムにより自動的に実施される。

【0040】次に、表面層5の形成方法について説明する。MOCVD装置から取り出した基板2を真空装置内のサセプタ上に載置した。サセプタ上に載置した基板2を、表面の清浄化を行うために、450℃まで昇温し、10分間保持した。その後、基板2を所望の温度に設定し、温度が安定した後にCsと酸素とを交互に基板2へ

と供給して、CsO₂層を形成した。ここで、Csの原料としてはクロム酸塩を用いた。

【0041】次に、以上のようにして作製した半導体光電陰極1の光電特性について説明する。

【0042】図2は、半導体光電陰極11の量子効率を測定する測定方法の概略を示す模式図である。図示の通り、半導体光電陰極1は、入射光hν（被測定光）を透過する材料で作製され、内部が減圧された容器内9において、電極端子を兼ねるステム8で保持される。この電極端子を兼ねるステム8と電極6とは金線で結線されている。電極6（陰電極）と、表面層5の表面と対面するよう設けられた矩形枠状の陽電極7との間には、陽電極7が正の電位となるように直流電圧（300 V）が印加される。

【0043】この状態にて、表面層5側から半導体光電陰極1に対して光hνを照射し、照射した光のパワーと光照射時に外部回路に流れる電流値及び印加電圧とから量子効率を算出した。

【0044】図3は、半導体光電陰極1の量子効率の波長依存性についての測定結果を示す特性図である。この測定では、重水素ランプまたはハロゲンランプから発せられる紫外域光（可視短波長域光を含む）を、分光器を通して分光しながら半導体光電陰極1に照射し、分光波長に対する量子効率を求めた。また、図3には、構造が図1の半導体光電陰極1と同一であり、光吸収層4のMg濃度が異なる複数個の半導体光電陰極1についての結果も比較のために示してある。なお、各々の半導体光電陰極1の製造方法は、Cp₂Mgの供給量を除いて上述した製造方法と同一である。

【0045】図3から分かるように、第1の実施形態の半導体光電陰極1（光吸収層4のMg濃度 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ）は、約300 nm以下の波長領域において、約2.7%以上の量子効率を示しており、良好なSolar-blind特性を示している。また、200~280 nmの波長領域の光に対しては、量子効率は約5%以上と特に高い値を示している。

【0046】また、図3から分かるように、量子効率は光吸収層4のMg濃度に依存している。そこで、量子効率のMg濃度依存性について調べた。

【0047】図4に、反射型の半導体光電陰極1の波長280 nmの光hνに対する量子効率のMg濃度依存性を示す。また、Mg濃度に対する量子効率の測定値を表1に示す。なお、半導体光電陰極1の光吸収層4のMg濃度は2次イオン質量分析（SIMS）により求めた。参考のため、SIMSにより求めた光吸収層4のMg濃度をCp₂Mg供給量（及びキャリアガス（H₂）流量）と対比して表2に示す。

【表1】

| 光吸収層中の Mg 濃度 cm^{-3} | 波長 280nm の光に 対する量子効率 % (反射型) |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1.25×10^{19} | 0.0971 |
| 2.5×10^{19} | 5.01 |
| 5×10^{19} | 5.84 |
| 7.5×10^{19} | 6.09 |
| 1×10^{20} | 2.89 |
| 1.5×10^{20} | 2.37 |

【表2】

| H_2 流量 sccm | Cp_2Mg 供給量 $\mu\text{mol/min}$ | 光吸収層中の Mg 濃度 cm^{-3} |
|-------------------------|--|-------------------------------------|
| 2.60 | 0.01 | 1.25×10^{19} |
| 5.00 | 0.02 | 2.5×10^{19} |
| 7.60 | 0.03 | 3.75×10^{19} |
| 10.00 | 0.04 | 5×10^{19} |
| 15.00 | 0.06 | 7.5×10^{19} |
| 20.00 | 0.08 | 1×10^{20} |
| 30.00 | 0.12 | 1.5×10^{20} |

【0048】図4から分かるように、量子効率はMg濃度の増加とともに増加していき、約 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度の時に最大となる。Mg濃度がこの値よりも高くなると、量子効率は低下していく。発明者らは、3.5%以上の量子効率を示すMg含有濃度範囲、すなわち、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下を好適な範囲と考えている。

【0049】また、上記の範囲を好適と考える理由は、以下の結果からも導かれる。

【0050】図5は、波長200nmの光に対する量子効率と波長280nmの光に対する量子効率との比 $R_{s/l}$ をMg濃度に対してプロットしたものである。図5から分かるように、 $R_{s/l}$ はMg濃度が $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から増加していくに従って急激に減少していき、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を超えると再び増加していく傾向が見られる。 $R_{s/l}$ は光吸収層4の結晶性に大きく依存する。

【0051】すなわち、光吸収層4の結晶性が悪く多数の欠陥がある場合には、光電子が欠陥にトラップされてしまうため、波長の長い光により発生する光電子の数が著しく減少する。したがって、 $R_{s/l}$ は光吸収層4の結晶性の目安となり、この値が1に近いほど結晶性は良いといえる。

【0052】図4から分かるように、測定結果のバラツキはあるものの、 $R_{s/l}$ はMgの含有濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲で約2.1以下という小さな値となっており、この結果より光吸収層4の結晶性は実用上良好である。したがって、光吸収層4の結晶性の観点からも、Mg含有濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下が好適である。

【0053】以上、図4及び図5に示した結果から、光吸収層4中のMg含有濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とすれば、従来の半導体光電陰極に比べて著しく量子効率の高い、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層($0 \leq x \leq 1$)から形成された半導体光電陰極が得られた。さらに、光吸収層4のMg含有濃度が上記の範囲にある半導体光電陰極の量子効率及び結晶性を更に向上させるためには、Mg濃度が $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であればさらに好適であることが判明した。光吸収層4はGa_{0.9}N又はAl_{0.1}Nとすることもできる。またさらにInを加えたInAlGa_{0.9}Nとすることもできる。

【0054】以上のように、第1の実施形態による半導体光電陰極1においては、光吸収層4を形成する $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ に含まれるMg濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ までの範囲であるので、高い量子効率を得られた。

【0055】続いて、本発明による半導体光電陰極の第2の実施形態について説明する。第2の実施形態による半導体光電陰極11(図6参照)は、光の入射方向と光電子の放出方向が同一である、いわゆる透過型である。この透過型の半導体光電陰極11は、光吸収層4の膜厚が異なる以外は、第1の実施形態による半導体光電陰極1と同一の構成(要素2、3、4、5、6を含む)を有している。そこで、同一の点の説明を省略し、異なる点についてのみ説明する。

【0056】第2の実施形態による半導体光電陰極11において、光吸収層4の膜厚は、以下の理由に基づいて決定した。第2の実施形態における半導体光電陰極11は透過型であるので、入射光 $h\nu$ (被測定光)は、基板2とバッファ層3とを透過した後、光吸収層4により吸収される。吸収された光により光電子が発生されるが、この光電子は光吸収層4内のバッファ層3との界面側で多数発生することとなる。

【0057】バッファ層3との界面側で発生した光電子は、光吸収層4内部を表面層5に向かって拡散していく。ここで、光吸収層4の膜厚が光電子の拡散長よりも十分に厚い場合には、光電子は、拡散中に再結合したり、格子欠陥等に捕獲されたりして外部へ取り出すことができなくなってしまう。そのため、光吸収層4の膜厚は、光電子の拡散長と同程度とすることが好ましい。

【0058】この点を考慮し、光吸収層4の膜厚を光吸収層4における光電子の拡散長以下とした。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の拡散長は、Al組成 x が0.3の場合は50nmであり、Al組成 x が0の場合は100nmであるので、光吸収層4の膜厚は100nm以下とした。

【0059】以上の第2の実施形態による半導体光電陰極11は、第1の実施形態による半導体光電陰極1と同様の方法により作製される。光吸収層4の膜厚は、MOCVD法による成長の際に成長時間を変更することにより調整される。

【0060】次に、透過型の半導体光電陰極11の作用を説明する。

【0061】入射光 $h\nu$ （被測定光）はサファイア基板2の裏面（バッファ層3との界面と反対側の面）から入射される。入射された光 $h\nu$ は、サファイア基板2とバッファ層3とを順次透過し、光吸収層4に到達する。光吸収層4内において光が吸収されると、光電子が発生される。この光電子は、光吸収層4の内部を拡散していき、光吸収層4と表面層5との界面へと至る。光吸収層4と表面層5との界面付近ではエネルギーバンドが湾曲しているため、光電子の持つエネルギーは表面層5における真空準位よりも高い。

【0062】そのため、表面層5に到達した光電子は容易に外部へと放出される。外部へと放出された電子は、表面層5と対面するように別途設けられた陽電極7によって捕集されて信号として外部回路へと取り出される。光吸収層4にて発生する光電子は、入射光 $h\nu$ の強度に従って増減するため、入射光 $h\nu$ の強度に応じた電気信号が得られる。

【0063】次に、透過型の半導体光電陰極11の光電特性について説明する。なお、半導体光電陰極11の光電特性の測定は、図6に示す測定方法に依った。すなわち、半導体光電陰極11は、基板2の裏面（バッファ層3との界面と反対側の面）が光の入射窓となるように容器19の開口部に固定される。容器19は内部減圧された状態において封止されている。電極端子18と電極6とは金線で結線されている。

【0064】電極端子18と、表面層5に対面するように設けられた陽電極17との間に、直流電圧（300V）が印加される。この状態にて、基板2側から半導体光電陰極11に対して光を照射し、照射した光のパワーと光照射時に外部回路に流れる電流値及び印加電圧とから、量子効率を算出した。

【0065】図7は、第2の実施形態による透過型の半導体光電陰極11の量子効率の波長依存性を示す特性図である。図7においては、構成が同一であり、光吸収層4のMg濃度が異なる複数の半導体光電陰極についての量子効率の波長依存性を比較のため示してある。なお、複数個作製した半導体光電陰極11は、 Cp_2Mg 供給量が異なる以外は、前述の方法と同一の方法にて作製されたものである。

【0066】図7から分かるように、第2の実施形態の半導体光電陰極11（光吸収層4のMg濃度 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ）は、約300nm以下の波長領域において、2～4%の量子効率を示しており、良好なSolar-blind特性を示している。また、200～280nmの波長領域の光に対しては、量子効率は約4.1%と特に高い値を示している。

【0067】また、図7から、量子効率は光吸収層4のMg濃度に依存していることがわかる。そこで、量子効

率のMg濃度依存性について検討を行った。

【0068】図8に、第2の実施形態による半導体光電陰極の波長280nmの光に対する量子効率のMg濃度依存性を示す。また、Mg濃度に対する量子効率の測定値を表3に示す。

【表3】

| 光吸収層中の Mg 濃度 cm^{-3} | 波長 280nm の光に 対する量子効率 % (透過型) |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1.25×10^{18} | 0.151 |
| 2.5×10^{18} | 3.74 |
| 5×10^{18} | 4.21 |
| 7.5×10^{18} | 6.82 |
| 1×10^{20} | 2.15 |
| 1.5×10^{20} | 1.65 |

【0069】図8から分かるように、量子効率は、Mg濃度の増加とともに増加していき、約 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度の時に最大となり、Mg濃度がさらに増加していくと、減少していく傾向がある。特にMg濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ までの範囲の場合には、約3.5%という高い量子効率を得られていることが分かる。

【0070】以上のように、第2の実施形態による透過型の半導体光電陰極11においても、光吸収層4を形成する $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ に含まれるMg濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ までの範囲であるので、高い量子効率を得られた。

【0071】本発明は、上記の実施形態に限定されるものではなく、様々な変形が可能である。バッファ層3の膜厚は50nmとしたが、この膜厚に限られるものではなく、例えば、10nmから200nmまでであっても良い。特に好適なバッファ層3の膜厚は以下の通りである。バッファ層3には窓層としての役割もあるので、平坦な膜であることが望ましく、そのためには、少なくとも15nm以上が好適である。また、必要以上に厚くしてしまうと成長時間の増大を招くとともに、コストの上昇につながるので、約100nm以下が好適である。

【0072】また、透過型の半導体光電陰極11の場合には、バッファ層3での光の吸収を極力抑えるため、バッファ層3は薄い方が好ましく、具体的には約15nmから約500nmが好ましい。

【0073】また、上記の実施形態においては、バッファ層3は Al_xN で形成されていたが、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ で形成されるようにしてもよい。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ バッファ層を反射型の半導体光電陰極11に適用する場合には、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ バッファ層のAl組成 x は、0以上1以下の任意の値でよい。反射型の半導体光電陰極11では、光は表面層5側から入射されるため、バッファ層3による光の吸収の心配がないからである。特に、

バッファ層3のA1組成xを光吸収層4のA1組成と同一としてもよい。

【0074】図9は、バッファ層3のA1組成xを光吸収層4のA1組成と同一とした半導体光電陰極21の模式図である。この図から分かる通り、この半導体光電陰極21は、見かけ上、基板2上に直接光吸収層4を形成した構成となり、バッファ層3と光吸収層4との明確な区別はない。この場合、光吸収層4の膜厚は25nmから200nmが好ましく、更に50nmから100nmが好適である。また、このような構成の場合には、光吸収層4の一部がエッチング等により薄層化され、この薄層化された部位に電極16が形成される。

【0075】透過型の半導体光電陰極11にA1、Ga_{1-x}Nバッファ層を適用する場合には、そのA1組成xは、光吸収層4のA1組成xよりも大きいことが好ましい。基板2の裏面から入射した光がバッファ層3に吸収されることなく光吸収層4へと到達するようにできるからである。

【0076】さらに、透過型の半導体光電陰極11の場合には、A1、Ga_{1-x}Nで形成されるバッファ層3のA1組成xを基板2と垂直な方向に漸次変化するようにしても良い。この場合は、基板2との界面においてx=1、光吸収層4との界面において光吸収層4を形成するA1、Ga_{1-x}NのA1組成xと同一となるように漸次変化させるのがさらに好ましい。その理由は以下の通りである。

【0077】透過型の半導体光電陰極11においては、入射光hν(被測定光)は基板2側から入射される。このような構成の場合、入射した光はバッファ層3において吸収されることなく、光吸収層4へと到達させる必要がある。そのためには、バッファ層3のエネルギーバンドギャップをより大きくしておくことが好ましい。A1、Ga_{1-x}Nのエネルギーバンドギャップは、A1組成xが1のときに最大(6.2eV)となる。よって、入射光hνがバッファ層3で吸収されるのを防ぐためには、バッファ層3のA1組成xは1が好適である。

【0078】しかしながら、A1組成xが1(即ちバッファ層3がA1N)の時には、バッファ層3の上に形成される光吸収層4(A1_{0.3}Ga_{0.7}N)の格子定数と、A1Nの格子定数との差は約1.77%と大きくなる。このようなバッファ層3の上に成長した光吸収層4には、格子欠陥が多数発生してしまう虞がある。光吸収層4に多数の格子欠陥があれば、入射光hνにより発生された光電子は格子欠陥に捕獲され易くなり、光電子を効率良く取り出すことができない事態となってしまう。

【0079】このような事態を避けるためには、バッファ層3と光吸収層4との格子定数の差を減少させて、光吸収層4における格子欠陥の発生を抑えるのが望ましい。そのため、バッファ層3のA1組成xが、基板2

との界面において1、光吸収層4との界面において光吸収層4を形成するA1、Ga_{1-x}NのA1組成xと同一の値となるように漸次変化させると良い。

【0080】また、上述のように基板2側から入射される光の吸収を防ぐと共に、光吸収層4との格子不整合を減少させる方法として、超格子構造を有するバッファ層を用いるようにしてもよい。

【0081】図10は、超格子構造を有するバッファ層(超格子バッファ層)を備えた半導体光電陰極の一例を示す模式図である。この超格子バッファ層は、基板2との界面の側から第1層3₁、第2層3₂、第3層3₃、・・・、第n層3_nといったようにn層のA1、Ga_{1-x}Nの薄膜層から成る。各薄膜層の膜厚は、合計膜厚と層数とから適宜決められてよく、例えば10~500nmである。

【0082】また、第1層3₁のA1組成x₁、第2層3₂のA1組成x₂、第3層3₃のA1組成x₃、・・・、第n層のA1組成x_nの間には、x₁>x₂>x₃>・・・>x_nの関係がある(ただし、0≤x₁、x₂、x₃、・・・x_n≤1)。さらに、その表面上に光吸収層4が形成される第n層のA1組成x_nは、光吸収層4のA1組成xと等しい。これにより、超格子バッファ層のA1組成xは、基板界面側で大きく、光吸収層側で光吸収層のA1組成xと同一となる。

【0083】なお、このような超格子バッファ層は、MOCVD装置にてこの層を成長する際に、TMA1の供給量を成長時間に対して階段状に増加するようにすれば良い。

【0084】また、超格子バッファ層を構成する各極薄膜層の膜厚及び成長温度は、各層とも同一としても良く、各層毎に異なるようにしても良い。

【0085】さらに、成長温度を第1層3₁は低温(例えば450℃)、第2層3₂は高温(例えば1075℃)、第3層3₃は低温、・・・というように各層について交互に変化させるようにしても良い。また、これとは逆に、第1層3₁は高温、第2層3₂は低温、第3層3₃は高温、・・・としても良い。

【0086】さらに、上記実施形態におけるバッファ層3と光吸収層4との間に、上述の超格子バッファ層を挟み込んだ構造としてもよい。また、基板2上に、バッファ層3と超格子バッファ層とを順次形成し、更にこの超格子バッファ層上に、バッファ層3と光吸収層4とを順次形成するようにしても良い。

【0087】以上のように、基板上に多層膜を形成し、しかも、各層の膜厚及び成長温度を変化させれば、格子緩和を促進することができるので、そのような多層膜上に成長する光吸収層4の結晶性を向上できるという利点がある。

【0088】なお、このような超格子バッファ層や上述したA1組成xが基板と垂直な方向に漸次変化するバ

ッファー層によって、光吸収層4の結晶性が改善される点に着目し、これらのバッファー層を反射型の半導体光電陰極1に用いるようにしても良い。

【0089】MOCVD法によりバッファー層および光吸収層を成長する際の原料供給量あるいは成長温度は、MOCVD装置の反応室形状等に依存するため、適宜決定されるべきものであり、上記の実施形態にて説明した値に限定されるものではない。例えば、上記の第1及び第2の実施形態においては、AlNから成るバッファー層3は、450℃という比較的低い温度で成長したが、光吸収層4の成長時と同様に1075℃といった高温で成長しても良い。高温にてバッファー層3を成長する場合には、表面の平坦性が悪化する傾向があるため、平坦性を考慮して膜厚を決めるのが好ましい。具体的には、バッファー層3の膜厚は、10nmから1mmまでの範囲で良く、さらに、15nmから500nmまでの範囲が好適である。

【0090】また、TMGaに代わりトリエチルガリウム(TEGa: $(C_2H_5)_3Ga$)といったように、異なる有機金属材料を用いても良く、NH₃に代わりターシャルブチルアミン、アジ化エチル、あるいはジメチルヒドラジンなどを用いても良い。

【0091】さらに、上記の実施形態においては、基板2としてサファイアを用いたが、LiGaO₃、NdGaO₃、LiAlO₃、MgAl₂O₄、ZnO、MgO、AlN、GaN、及びSiCからなる材料群のいずれか1つを用いても良い。ただし、透過型の半導体陰極11を作製する場合には、使用する基板2を構成する材料のエネルギーバンドギャップに注意する必要がある。すなわち、基板2が入射光hνに対して透明でなければならぬので、基板2のエネルギーバンドギャップはバッファー層3及び光吸収層4より大きい必要がある。

【0092】また、基板2を構成する材料により、基板2の前処理及びサーマルクリーニング温度などは異なるので、使用する基板毎に、前処理及びサーマルクリーニング温度等の条件を適宜設定すべきことは言うまでもない。特に、NdGaO₃などの酸化物から成る基板2を用いる場合には、基板表面が還元されるのを防ぐため、例えばサーマルクリーニングをN₂雰囲気中で行うなどの条件変更が必要である。

【0093】また、上記第1及び第2の実施形態においては、バッファー層3にMgを添加してこの層を低抵抗p型化するとともに、光吸収層4及び表面層5の一部をエッチングにより除去してバッファー層3を露出させ、この露出部に電極6を形成するようにした。しかし、バッファー層3にMgを添加せずに、表面層5の一部をエッチングにより除去して光吸収層4を露出させ、この露出部に電極6を設けるようにしても良い。

【0094】本発明による半導体光電陰極は、光電子増倍管、光電管、及びイメージンシファイアなどの

撮像管や測光装置に適用することが可能である。

【0095】図11は、上記第2の実施形態による半導体光電陰極11を適用したイメージンシファイアの模式図である。図11に示す通り、イメージンシファイア50には、第2の実施形態による透過型の半導体光電陰極11が窓部となるように真空容器59に減圧封入されている。なお、半導体光電陰極11は、円形又は矩形に加工されており、また、その外周部が表面層5側から研磨されて薄くなるよう加工されている。

【0096】そして、この薄くなった外周部において、In等により側管55に固着されている。また、このとき、半導体光電陰極11の基板2の裏面(バッファー層3及び光吸収層4が形成されていない面)が真空容器の外側に露出しており、この面がイメージンシファイア50の光入射窓51となる。容器59の内部において、半導体光電陰極11の表面層5と対面するようにマルチチャネルプレート(MCP)52が設けられている。

【0097】このMCP52の半導体光電陰極11と反対側の位置には、蛍光面53が設けられている。さらに、この蛍光面53と接するように光ファイバプレート又は光ファイバ光学部品(FOP)54が設けられ、これは半導体光電陰極11、側管55とともに、真空容器59を構成している。

【0098】光入射窓51に光像が投影されると、半導体光電陰極11の表面層5から電子が放出される。ここで、表面層5から放出される電子の数の2次元的な(表面層5の表面に沿った)分布は、投影された光像の強度分布に対応している。放出された電子は、半導体光電陰極11よりも高い電位に保たれたMCP52へと飛行していく。MCP52に入射した電子は、MCP52により倍増され、さらに、MCP52よりも高い電位に保たれた蛍光面53に向かって飛行していく。

【0099】蛍光面53に向かって飛行した電子が蛍光面53に衝突すると、蛍光面53が発光し、蛍光面53上に像が形成される。ここで、蛍光面53に衝突した電子の数の2次元的な分布は、測定対象である光像の強度分布に対応しているため、蛍光面53上には、被測定光像に対応した像が形成されることとなる。蛍光面53上の像はFOP54を介して観察される。以上のようにして、被測定光像がイメージンシファイア50により倍増され、観察される。

【0100】上記第2の実施形態による半導体光電陰極11は紫外域光に高い量子効率を有しているため、このイメージンシファイア50を用いれば、紫外域光による光像を可視化するとともに、感度良く観察することができる。

【0101】なお、第2の実施形態による半導体光電陰極11をイメージンシファイア50に適用する場合

には、表面層5を形成した後に、半導体光電陰極11

を空気に晒すことなく、表面層 5 を形成した真空装置内で減圧下において、図 11 に示す真空容器 59 に封入するようにするのが好適である。これにより、作業を効率的に行うことができるばかりでなく、表面層 5 の最表面が汚染されるのを防ぐこともできる。

【0102】以上説明したように、入射光により励起された光電子を放出する半導体光電陰極 1 及び 11 においては、入射光を吸収して光電子を発生させる光吸収層 4 が、Mg の含有濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下である Al, Ga_{1-x}N 層 ($0 \leq x \leq 1$) から形成されるので、量子効率を高くすることができる。そのため、このような構成の半導体光電陰極によれば、精度の良い測定が可能となる。

【0103】また、上記実施の形態による半導体光電陰極は、光吸収層 4 を形成する Al, Ga_{1-x}N 層は、組成比 x が $0.3 \leq x \leq 0.4$ であるので、300 nm 以下の波長領域で高い感度を有する、いわゆる Solar-blind 型の半導体光電陰極が実現される。そのため、太陽光の短波長成分の影響を受けずに測定を行うことが可能となる。また、光吸収層 4 の Al 組成 x は 0.4 以下であるので、光吸収層 4 は Mg を添加することにより低抵抗となり、光吸収層 4 として好適な電気的特性を有する。

【0104】

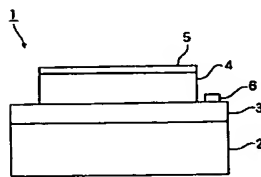
【発明の効果】以上説明したように、本発明により、量子効率の高い半導体光電陰極を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

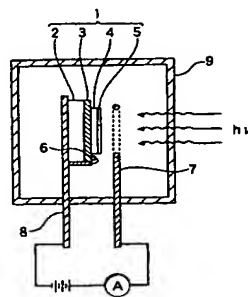
【図 1】図 1 は、第 1 の実施形態による半導体光電陰極の構造を示す構成図である。

【図 2】図 2 は、図 1 の半導体光電陰極の量子効率を測定する測定方法の概略を示す模式図である。

【図 1】



【図 2】



【図 3】図 3 は、図 1 の半導体光電陰極の量子効率の波長依存性を示す特性図である。

【図 4】図 4 は、図 1 の半導体光電陰極の波長 280 nm の光に対する量子効率の Mg 濃度依存性を示す特性図である。

【図 5】図 5 は、図 1 の半導体光電陰極における、波長 200 nm の光に対する量子効率と波長 280 nm の光に対する量子効率との比 $R_{s,1}$ の Mg 濃度依存性を示す特性図である。

10 【図 6】図 6 は、第 2 の実施形態による半導体光電陰極の量子効率を測定する測定方法の概略を示す模式図である。

【図 7】図 7 は、第 2 の実施形態による半導体光電陰極の量子効率の波長依存性を示す特性図である。

【図 8】図 8 は、第 2 の実施形態による半導体光電陰極の波長 280 nm の光に対する量子効率の Mg 濃度依存性を示す特性図である。

【図 9】図 9 は、基板上に直接光吸収層を形成した半導体光電陰極の構成を示す模式図である。

20 【図 10】図 10 は、超格子構造を有するバッファ層を備えた半導体光電陰極の一例を示す模式図である。

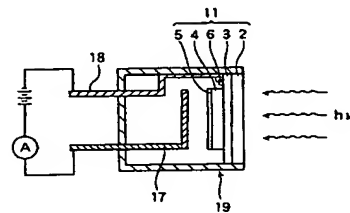
【図 11】図 11 は、本発明による半導体光電陰極を適用したイメージンテンシファイアの構成を示す模式図である。

【符号の説明】

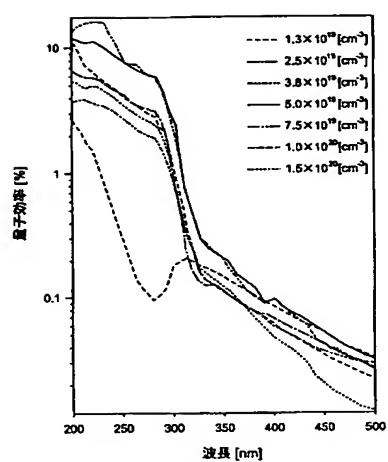
1…半導体光電陰極、2…基板、3…バッファ層、4…光吸収層、5…表面層、6…電極、7…陽電極、11…半導体光電陰極、17…陽電極、50…イメージンテンシファイア、51…光入射窓、52…MCP、53…蛍光面、54…FOP。

30

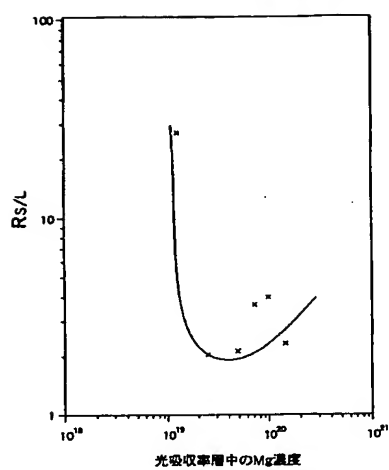
【図 6】



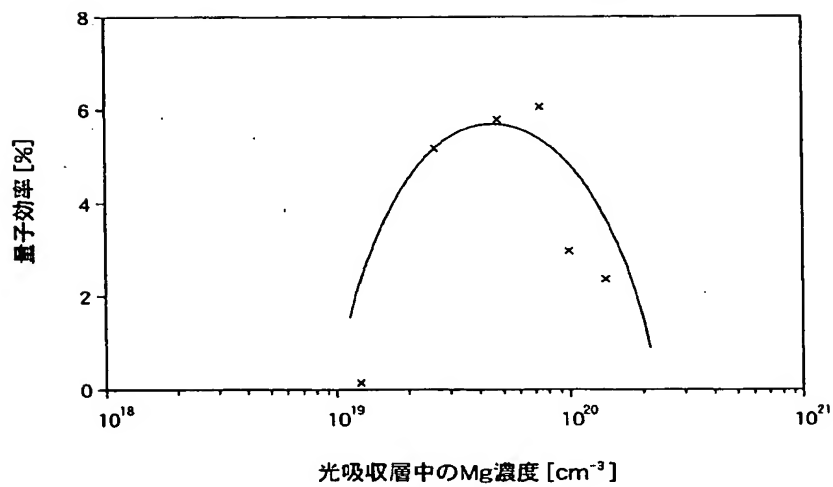
【図3】



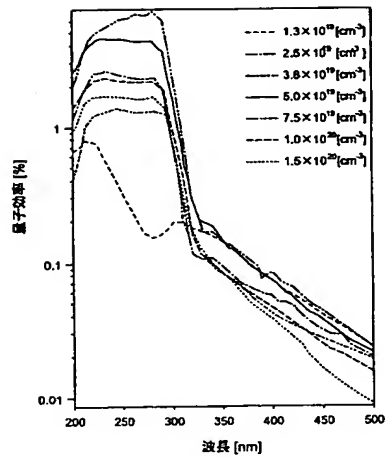
【図5】



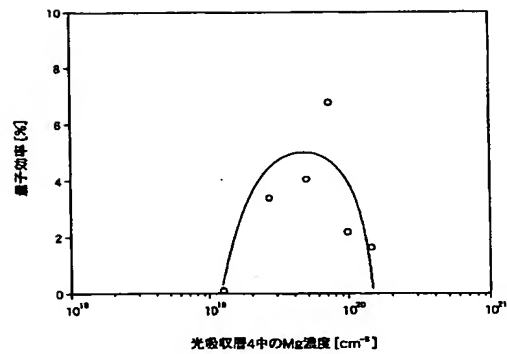
【図4】



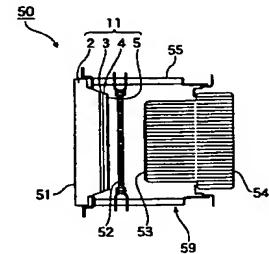
【図7】



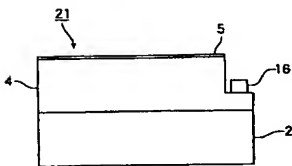
【図8】



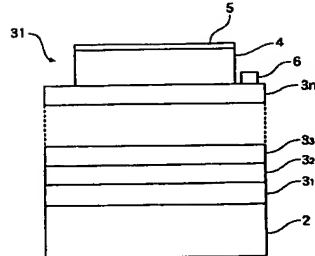
【図11】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 正志
静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ
トニクス株式会社内
(72)発明者 高木 康文
静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ
トニクス株式会社内

(72)発明者 内山 昌一
静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ
トニクス株式会社内
Fターム(参考) 5C035 CC01
5C037 GG03 GH05 GH18 GH19
5C235 CC01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.